

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-165833

(43)Date of publication of application : 22.07.1987

(51)Int.Cl.

H01J 1/14

(21)Application number : 61-008366

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 18.01.1986

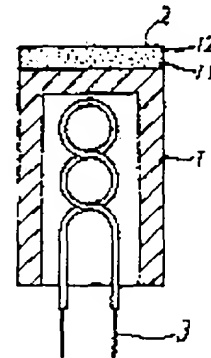
(72)Inventor : WATABE KEIJI  
SAITO MASATO  
FUKUYAMA KEIJI  
ISHIDA SHIGEKO  
SANO KINJIRO  
KAMATA TOYOICHI

## (54) CATHODE FOR ELECTRON TUBE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To realize a long service life under a high current density operation, by spreading and forming an electron emitting substance layer consisting of an alkaline earth metal oxide including barium as the main component, containing a rare earth metal oxide and a reducing metal.

**CONSTITUTION:** An electron emitting substance layer 2 is spread and formed over the upper side of the bottom of a base 1, and it consists of an alkaline earth metal oxide including barium, and moreover, strontium and/or calcium, as the main component, and containing 0.1W20wt% of scandium oxide and less than 1wt% of iron. When the carbonate in the alkaline earth metal is dissolved, or the barium oxide is dissociated in the operation as a cathode, while the electron emitting substance layer 2 is activated in spreading and forming on the base 1, the rare earth metal oxide controls the diffusion of the reducing element included in the base 1 into the electron emitting substance layer 2, as well as prevents the oxidizing reaction of the base 1, preventing from forming concentrically an



intermediate layer consisting of a complex oxide of the reducing element around the interface between the base 1 and the electron emitting substance layer 2, resulting in a dispersion of the intermediate layer in the electron emitting substance layer 2.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-165833

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月22日

H 01 J 1/14

A-6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子管用陰極

⑯ 特 願 昭61-8366

⑰ 出 願 昭61(1986)1月18日

⑱ 発 明 者 渡 部 勁 二 鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社商品研究所内  
⑱ 発 明 者 斉 藤 正 人 鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社商品研究所内  
⑱ 発 明 者 福 山 敬 二 鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社商品研究所内  
⑱ 発 明 者 石 田 誠 子 鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社商品研究所内  
⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
⑲ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子管用陰極

## 2. 特許請求の範囲

主成分がニッケルからなる基体に、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属酸化物を主成分とし、0.1～20重量%の希土類金属酸化物と1重量%以下の還元性金属を含んだ電子放射物質層を被層形成したことを特徴とする電子管用陰極

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はTV用ブラウン管などに用いられる電子管用陰極に関し、特に電子放射物質層の改良に関するものである。

〔従来の技術〕

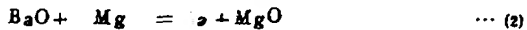
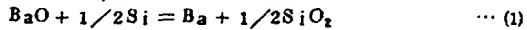
第2図は従来のTV用ブラウン管や映像管に用いられている陰極を示すものであり、図において(1)はシリコン(Si)、マグネシウム(Mg)などの還元性元素を微量含む主成分がニッケルからなる有底筒状の基体、(2)はこの基体の底部上面に被層され、

少なくともバリウム(Ba)を含み、他にストロンチウム(Sr)あるいは/及びカルシウム(Ca)を含むアルカリ土類金属酸化物からなる電子放射物質層、(3)は上記基体(1)内に配設されたヒータ(3)で、加熱により上記電子放射物質層(2)から熱電子を放出させるためのものである。

この様に構成された電子管用陰極において、基体(1)への電子放射物質層(2)の被層は次の様にして行なわれるものである。まずアルカリ土類金属(Ba, Sr, Ca)の炭酸塩からなる懸濁液を基本(1)に塗布し、真空排気工程中にヒータ(3)によつて加熱する。この時、アルカリ土類金属の炭酸塩はアルカリ土類金属の酸化物に変わる。その後、アルカリ土類金属の酸化物の一部を還元して半導体的性質を有するように活性化を行なうことにより、基体(1)上にアルカリ土類金属の酸化物からなる電子放射物質層(2)を被層せしめているものである。

この活性化工程において、アルカリ土類金属の酸化物の一部は次の様に反応しているものである。つまり基体(1)中に含有されたシリコン、マグネシ

ウム等の還元性元素は拡散によりアルカリ土類金属の酸化物と基体(1)の界面に移動し、アルカリ土類金属酸化物と反応する。例えばアルカリ土類酸化物として酸化バリウム( $BaO$ )であれば次式(1)(2)の様に反応するものである。



この反応の結果、基体(1)上に被着形成されたアルカリ土類金属酸化物の一部が還元され、酸素欠乏型の半導体となり、陰極温度700~800℃の動作温度で0.5~0.8A/cm<sup>2</sup>の電子放射が得られることになる。しかるに、この様にして形成された電子管用陰極にあつては電子放射が0.5~0.8A/cm<sup>2</sup>以上の電流密度は取り出せないものである。その理由としては次の様なものである。つまり、アルカリ土類金属酸化物の一部を還元反応させた場合、上記(1)(2)式からも明らかな如く基体(1)とアルカリ土類金属酸化物層との界面に $SiO_2$ 、 $MgO$ あるいは $BaO \cdot SiO_2$ なる複合酸化物層(中間層)が形成され、この中間層が高抵抗層となつて電流の流れを妨げ

ること、また上記中間層が基体(1)中の還元元素が電子放射物質層(2)の表面側へ拡散するのを妨げ十分なバリウム( $Ba$ )が生成されないことが考えられている。

(発明が解決しようとする問題点)

この様に構成された電子管用陰極においては、動作中に基体(1)と電子放射物質層(2)の界面近傍、特に基体(1)表面近傍のニッケル結晶粒界と上記界面より10μm程度電子放射物質層(2)内側の位置に前述の中間層が偏析するため、電流の流れ及び電子放射物質層(2)表面側への還元性元素の拡散が妨げられ、高電流密度下の十分な電子放出特性が得られないという問題があつた。

この発明は上記した点に鑑みてなされたものであり、高電流密度下において基体と電子放射物質層との界面近傍に複合酸化物からなる中間層が集中して形成されることを防止し、長時間にわたつて安定したエミッション特性を有し、かつ生産性・信頼性の高い電子管用陰極を得ることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明に係る電子管用陰極は、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属酸化物とを主成分とし、0.1~20重量%の希土類金属酸化物と1重量%以下の還元性金属を含んだ電子放射物質層をニッケルを主成分とする基体上に被着形成させたものである。

(作用)

この発明においては、電子放射物質層中に含有された0.1~20重量%の希土類金属酸化物が、電子放射物質層を基体に被着形成する際の活性化時に、アルカリ土類金属の炭酸塩が分解する際、あるいは陰極としての動作中に酸化バリウムが解離反応を起こす際に基体が酸化する反応を防止するとともに、電子放射物質層中への基体に含有された還元性元素の拡散を適度に制御し、還元性元素による複合酸化物からなる中間層が基体と電子放射物質層との界面近傍に集中的に形成されることを防止し、中間層を電子放射物質層内に分散させるものである。

(実施例)

以下にこの発明の一実施例を第1図に基づいて説明する。図において、(2)は基体(1)の底部上面に被着され、少なくともバリウムを含み、他にストロンチウムあるいは/及びカルシウムを含むアルカリ土類金属酸化物類を主成分とし、0.1~20重量%の酸化スカンジウム1重量%以下の鉄を含んだ電子放射物質層である。

次に、この様に構成された電子管用陰極において、基体(1)への電子放射物質層(2)の被着方法について説明すると、まず、バリウム、ストロンチウム、カルシウムの三元炭酸塩に酸化スカンジウム粉末と鉄粉末を所望の重量% (上記三元炭酸塩が全て酸化物になるとしての重量%) 添加混合し、懸濁液を作成する。この懸濁液をニッケルを主成分とする基体(1)上にスプレイにより約80ミクロンの厚みで塗布し、その後、従来のものと同様に、炭酸塩から酸化物への分解過程及び酸化物の一部を還元する活性化過程を経て、電子放射物質層(2)を基体(1)に被着せしめるものである。

このような方法で被層される電子放射物質層(2)に含有される酸化スカンジウム( $Sc_2O_3$ )、鉄(Fe)の含有量を種々変えた電子管用陰極を種々作成し、この電子管用陰極を用いて2極管真空管を作成し、種々の電流密度で寿命試験を行ない、エミッション電流の変化を調べた。

第 1 表

	アルカリ土類三元酸化物に対する添加量(重量%)		6,000時間経過後のエミッション電流比(相対値, %)
	$Sc_2O_3$	Fe	
従来品	—	—	32
実施例 1	0.05	0.1	38
2	0.1	0.1	60
3	0.5	0.1	68
4	5	0.1	80
5	10	0.1	82
6	20	0.1	60
7	25	0.1	37
8	5	0.007	75
9	5	0.01	75
10	5	0.05	78
11	5	0.3	80
12	5	0.5	75
13	5	1.0	60
14	5	1.8	48

第1表に、従来のテレビ用陰極としての電流密度  $0.66 A/cm^2$  の4倍 ( $2.6 A/cm^2$ ) で動作させたときの電子管陰極の特性を示す。表において、従来品は従来のテレビに使われているアルカリ土類金属の三元酸化物 ( $Ba \cdot Sr \cdot Ca$ ) Oのみを被層させた陰極であり、また実施例1~14では、この従来品に  $Sc_2O_3$ 、およびFeを表に示した割合で添加したものである。また陰極の特性評価は、初期でのエミッション電流を100とし、従来に比べて4倍の高電流密度下で寿命試験を行い、6000時間を経過したときのエミッション値を相対値(%)で示した。この第1表から明らかなように、酸化スカンジウムおよび鉄粉末を添加した本実施例のものは従来例のものに対して高電流密度動作でのエミッション劣化が少ないものである。また、同表より判るように、 $Sc_2O_3$  が0.1重量%から20重量%の添加、およびFeが1重量%以下のとき、エミッション劣化が少ない。

このように電子放射物質層(2)に  $Sc_2O_3$  を含有した効果を詳細に調査するために、6000時間でのエ

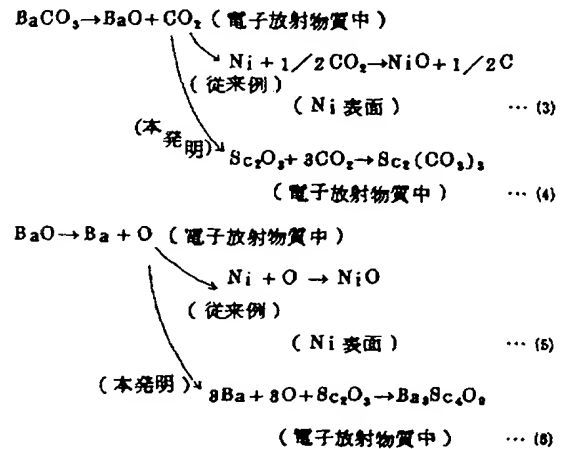
ミッション電流測定後、従来品及び5重量%の  $Sc_2O_3$  と0.1重量%のFeを含有した電子放射物質層(2)を有した電子管用陰極の断面を電子ビームX線マイクロアナライザー(EPMA)によつて分析を行った結果、従来の希土類金属酸化物が全く含まれていない電子放射物質層(2)を有した電子管用陰極では、基体(1)であるニッケルと電子放射物質層(2)との界面近傍に、基体(1)内に含有された還元剤であるSi、Mgが偏析しており、この偏析状態は基体(1)と電子放射物質層(2)の界面より基体(1)側の約5μmの深さの位置及び上記界面より電子放射物質層(2)側への約3~5μmの位置に還元剤であるSi及びMgのピークが同時に確認され、Siはさらに上記界面より電子放射物質層(2)側への約18μmの位置に最大のピークが観察された。電子放射物質中のこれらMg、Siのピークの位置と同一箇所Baのピークの存在も確認された。これら、Si、Mg、Baのピークは酸素のピークとほぼ一致するので、これらの金属は酸化物あるいは複合酸化物として存在していると考えられる。さらに、基体(1)中には少量

のScの存在が確認された。このように、高電流密度動作下の従来品においては、基体(1)と電子放射物質層(2)との界面近傍で、基体(1)内の結晶粒界では $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ 及びこれらの複合酸化物層が形成され、さらに上記界面から電子放射物質層(2)の位置には $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ の複合酸化物層が形成されていることがわかるものである。上記した $\text{SiO}_2$ ・ $\text{MgO}$ 層及び $\text{BaO}$ ・ $\text{SiO}_2$ 層は基体(1)内から電子放射物質層(2)内への還元剤であるSi, Mgの拡散速度を抑制するとともに高絶縁であるために電流の流れを阻害し、ついには電子放射物質内での絶縁破壊による損耗をもたらすことになるものである。

これに対して、本実施例である希土類金属酸化物である $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を含有した電子放射物質層(2)を有する電子管用陰極においては、基体(1)内に含有された還元剤であるSi, Mgは平均的に分散されており、従来例のもののように基体(1)と電子放射物質層(2)との界面近傍に、これら還元剤のピークが全く存在していないものである。このことは次の理由によるものと判断される。つまり活性化時にアルカ

リ土類金属の炭酸塩が酸化物へと分解する場合、あるいは電子管用陰極の動作時に $\text{BaO}$ などが解離反応を起こす場合において、希土類金属酸化物が基体(1)の酸化を防ぐことに起因しているものと考えられる。

例えば、希土類金属酸化物が酸化スカンジウム( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )である場合の反応は次式(4)(6)のようになるものである。



従つて、上式(3)(6)から明らかなように、希土類

金属酸化物を含有していない電子放射物質層(2)を有した電子管用陰極においては、寿命初期において既に基体(1)と電子放射物質層(2)との界面に形成されたニッケルの酸化物と基体(1)中の還元剤であるSi, Mgとが反応し、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ が界面の最表層及びその近傍の粒界中に形成されることになる。そのため、還元剤であるSi, Mgの電子放射物質層(2)中への拡散は上記 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ の酸化物層に律速され、反応(1)(2)のサイト(場所)は該酸化物層の近傍に形成される。

そのため、特に高電流密度で動作する場合、(1)(2)の反応が活発に行われ、還元剤による酸化物 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ が上記酸化物層の近傍に集中して生成され、(1)(2)の反応が進むとともに還元元素であるSi, Mgの電子放射物質中への拡散がますます抑制され、エミッション低下が著しくなる。

一方、本発明の実施例である希土類金属酸化物を含有した電子放射物質層(2)を有した電子管用陰極においては、電子放射物質層(2)中の希土類金属酸化物が基体(1)のニッケルの酸化反応を防止する

ので、還元元素であるSi, Mgは基体(1)内の結晶粒界またはその近傍で酸化物層を形成せず、電子放射物質中へと容易に拡散していき、(1)(2)の反応サイトは電子放射物質層(2)内の粒界に形成され、従来例よりも分散された場所に反応サイトがある。さらに、電子放射物質層(2)中の希土類金属酸化物が上記還元元素の電子放射物質中への拡散を適度に律速するので、長時間高電流密度下の動作後においても安定で良好なエミッション特性を維持できる。従つて、0.1重量多未満の希土類金属酸化物の添加では基体(1)の粒界近傍で $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ の酸化物層を形成するのを抑制する効果が不十分で、エミッション特性の低下が現われ始める。また、20重量多より多い添加では電子放射物質内での還元元素の拡散を抑制する機能が大になり、エミッション特性の低下が現われる。

また、0.1～20重量多の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ に加えて、1重量多以下のFeを添加するが、このFeの添加は希土類金属酸化物が基体(1)の粒界近傍で $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ の酸化物層を形成するのを抑制する作用を助勢する

ものであり、この量は1重量%以下が望ましく、1重量%を越えると、アルカリ土類金属酸化物の還元が過度になり、Baの生成が過剰になり、陰極の寿命上問題となる。

なお、上記実施例においては、希土類金属酸化物として $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を用いたものを説明したが他の希土類金属酸化物でも同様の効果は得られたものの、特に $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ においてその効果が顕著であつた。

また上記実施例においては、Feを用いたものを説明したが、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Si、Al、Cu、Zn、Cr、Mo、Wなど種々の還元性金属を用いても同様な効果が得られるものである。

#### 〔発明の効果〕

この発明は以上のように述べたように基体に被覆される少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属酸化物を主成分とする電子放射物質層に0.1～20重量%の希土類金属酸化物と1重量%以下の還元性金属を含有させたものとしたので、従来のものに対して2～4倍の高電流密度動作での長寿

命を実現し、安価で製造の制約の少ない信頼性の高い電子管用陰極が得られるという効果を有するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

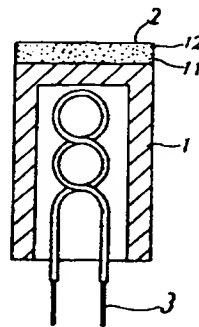
第1図はこの発明の一実施例を示す断面図、第2図は従来の電子管用陰極を示す断面図である。

図において、(1)は基体、(2)は電子放射物質層である。

なお各図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

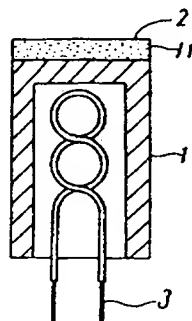
代理人 大 岩 増 雄

第1図



1: 基体  
2: 電子放射物質層

第2図



第1頁の続き

⑦発明者	佐野	金治郎	長岡京市馬場園所1番地	三菱電機株式会社京都製作所内
⑦発明者	鎌田	豊一	長岡京市馬場園所1番地	三菱電機株式会社京都製作所内